

JPO4/16854
18.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年11月14日

出願番号
Application Number: 特願2003-386016

[ST. 10/C]: [JP2003-386016]

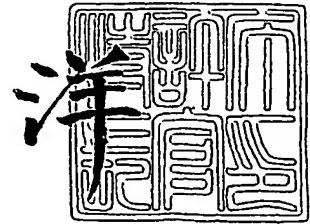
出願人
Applicant(s): 紀和化学工業株式会社



2005年 1月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 R8774
【提出日】 平成15年11月14日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G09F 13/16
G09F 3/02
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山県和歌山市小倉 620-5
【氏名】 湯川 重男
【発明者】
【住所又は居所】 和歌山県那賀郡貴志川町北 196-1
【氏名】 田中 雅宣
【特許出願人】
【識別番号】 000158817
【氏名又は名称】 紀和化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 110000040
【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ
【代表者】 池内 寛幸
【電話番号】 06-6135-6051
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 139757
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0202959

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

表面層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備えるセキュリティ用再帰性反射シートであって、

前記印刷樹脂層がマークを形成し、

前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、

前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、

前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とするセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項2】

前記バインダー層が、熱硬化型樹脂を含む組成物から形成されている請求項1に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項3】

前記焦点層と前記金属層の間に、更に自己破壊性層を含む請求項1または2に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項4】

前記自己破壊性層が、前記金属層との密着力が低い樹脂組成物から形成される請求項3に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項5】

前記自己破壊性層が、ホログラムまたは回折格子を含むフィルムである請求項3に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項6】

加熱により昇華性染色剤を画像形成樹脂層内部に浸透させて着色することが可能であるセキュリティ用再帰性反射シートであって、前記表面層が、表面から順に、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層を含む請求項1～5のいずれかに記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項7】

前記染料移行防止樹脂層が、ガラス転移温度(T_g)が70℃以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層である請求項6に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項8】

前記染料移行防止樹脂層の膜厚が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項6または7に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項9】

前記染料移行防止樹脂層が、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項6に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項10】

前記2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムの150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である請求項9に記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項11】

前記画像形成樹脂層が、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含有する樹脂層である請求項6～10のいずれかに記載のセキュリティ用再帰性反射シート。

【請求項12】

表面層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層および金属層をこの順に備えるセキュリティ用再帰性反射シート原反であって、

前記印刷樹脂層がマークを形成し、
前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、
前記表面層方向から前記セキュティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、
前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、
前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とするセキュリティ用再帰性反射シート原反。

【請求項13】

請求項1または2に記載のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法であって、
表面層上にバインダー層を積層し、
前記バインダー層上に印刷して印刷樹脂層を形成し、
前記印刷樹脂層を常温で硬化させ、
前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層を加熱し、
高屈折率ガラスビーズを前記印刷樹脂層が形成されていない部分の前記バインダー層に埋め込み、
前記バインダー層上に焦点層を積層し、
前記焦点層上に金属層を形成し、
前記金属層上に粘着剤層を形成することを含むセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法。

【請求項14】

前記表面層が、表面から順に、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層を含む請求項13に記載のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法。

【請求項15】

前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、
前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層と、

前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層と、

バインダー層と、

高屈折率ガラスビーズと、

印刷樹脂層と、

焦点層と、

金属層と

粘着剤層とをこの順に備えるセキュリティ用画像付再帰性反射シートであって、

前記印刷樹脂層がマークを形成し、

前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、

前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、
前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、

前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とするセキュリティ用画像付再帰性反射シート。

【請求項16】

表面樹脂層、前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層、染料移行防止樹脂層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備えるセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法であって、

転写紙に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、

請求項6～11のいずれかに記載のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に、前記転写紙の画像形成面を接触させ、

前記転写紙側から加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることを特徴とするセキュリティ用画像

付再帰性反射シートの製造方法。

【請求項 17】

表面樹脂層、前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層、染料移行防止樹脂層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備えるセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法であって、

請求項 6～11のいずれかに記載のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層上に、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることができあり、加熱処理後、前記表面樹脂層からフィルム状態で剥離することが可能である剥離性インク受容層を形成し、

前記インク受容層に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、

その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることを特徴とするセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法。

【請求項 18】

請求項 16 または 17 に記載の製造方法により得られたセキュリティ用画像付再帰性反射シート。

【書類名】明細書

【発明の名称】セキュリティ用再帰性反射シート及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、セキュリティ用再帰性反射シート及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、世界中どこの国でも正規登録された車両には、その車両に固有のナンバーが付与され、その車の前後にナンバープレートとして取り付けられている。しかし、近年自動車盗難が多発し、該盗難車両のナンバープレートを別の車両のナンバープレートに付け替えられる為、盗難車の摘発が困難になっている。その上ナンバープレートのみが盗難され、犯罪行為に悪用されるケースも増加傾向にある。

【0003】

このような問題を解決するために、車両情報及び偽造防止機能を備えたステッカーを車両の内側の窓に貼り付けることが提案されている。そのような貼り付け対象の影響を受けず視認可能なステッカーとしては、例えば、支持体上に文字情報及びバーコード等の車両情報を表示した印刷層と、該印刷層の上面にホログラム等を含み、形成された自己破壊性層とを含む、改ざん不可能な車両認識用ステッカーが提案されている（特許文献1参照）。この車両認識用ステッカーは、前記自己破壊性層側に粘着剤層を設け、その粘着剤層を介して貼り付け対象に貼り付けられる。このように一旦貼付された前記車両認識用ステッカーは、剥がすと前記自己破壊性層が破壊されるため、再利用不可能になるという特徴を有する。

【0004】

また、そのような透明な貼り付け対象に裏側から貼り付け、表側から観察するステッカーとしては、透明接着剤層、ホログラム層、および光透過抑制層が積層されている、裏貼り用ホログラムステッカーが知られている（特許文献2参照）。この光透過抑制層は、暗色系であり、ホログラム画像の視覚的コントラストを向上させるために、ホログラム層の背面に可視光の透過を抑制する。従って、貼り付け対象に貼り付けられた透明接着剤層の側から見ると、ホログラム層は光透過抑制層を背景に視認容易となる。なお、前記光透過抑制層としては、染料や顔料で適宜着色したプラスチックフィルム等を用いることができる。

【0005】

しかし、貼り付け対象上に貼り付けられた前記特許文献1の車両認識用ステッカーでは、貼り付け対象側から見て、自己破壊性層、文字情報等を含む印刷層、および支持体層の順序で設けられている。従って、貼り付けられたままの状態で、支持体層を何らかの手段で削り取ると、印刷層に到達することが可能である。そして、印刷層を削り取り、マジックインキ等の手段を用いて文字情報等を変更した後に、別の印刷層を新たに形成することにより、該ステッカーを剥がさずに裏面側から偽造することが可能になるという問題があった。

【0006】

また、前記特許文献1の車両認識用ステッカーには、この問題を避けるために、印刷層を自己破壊型のフィルム上に形成したとしても、貼り付け対象側から見ると、自己破壊性層として用いたホログラム等の認証パターンが、該印刷層によって遮断され、識別困難となるという問題点があった。そうすると、偽造された文字情報等を含む印刷層を有するステッカーと、前記特許文献1の車両認識ステッカーを、貼り付け対象側から見て区別するのは困難になるので、容易に偽造ステッカーが用いられる恐れが高かった。

【0007】

また、貼り付け対象上に貼り付けられた前記特許文献2の裏貼り用ホログラムステッカーでは、貼り付け対象側から見て、透明接着剤層、ホログラム層、および光透過抑制層の順序で設けられている。従って、前記特許文献2には、文字情報等の画像を形成すること

は記載されておらず、たとえ画像が形成されたとしても暗色系の光透過抑制層を背景にすることになるため、画像が見づらくなるという問題があった。

【0008】

また、前記特許文献1および2に記載のステッカーの貼り付け対象として、車のスモーグラスのような着色ガラス、有色熱線遮断フィルム、金属蒸着されたフィルム等が貼られたガラス等がある。これらの貼り付け対象に貼り付けられた前記ステッカーを貼り付け対象側から見ると、前記ガラスによりステッカー上に印刷された画像が鮮明に識別できず、さらにホログラム層の認証パターンの識別も困難となる問題点があった。その上、このようなガラスに貼り付けられた前記ステッカーの印刷面は、前記貼り付け対象側から光を照射しても、前記ガラス等が光の透過を阻害するため、前記ステッカーの印刷面の画像を識別するのが非常に困難であった。

【0009】

また、前記特許文献3及び4により画像を形成されたフィルムでは、経時的に画像が不鮮明になるという問題があった。

【特許文献1】特開2002-366036号公報

【特許文献2】特開2000-206884号公報

【特許文献3】特開平9-277731号公報

【特許文献4】特開2002-79751号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで、本発明は、偽造が困難であり、剥離すると再利用不可能であり、印刷された画像が、着色ガラス等の貼り付け対象の影響を受けず視認可能であり、かつ夜間でも鮮明に視認可能であるセキュリティ用再帰性反射シートおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、

表面層、バインダー層、高屈折率ガラスピーズ、印刷樹脂層、焦点層および金属層をこの順に備えるセキュリティ用再帰性反射シートであって、

前記印刷樹脂層がマークを形成し、

前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスピーズが配置され、

前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスピーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、

前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。

【0012】

本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートは、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層と、バインダー層と、高屈折率ガラスピーズと、印刷樹脂層と、焦点層および金属層をこの順に備えるセキュリティ用画像付再帰性反射シートであって、

前記印刷樹脂層がマークを形成し、前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスピーズが配置され、前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスピーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記印刷樹脂層の位置と前記高屈折率ガ

ラスピーズの配置位置が重複しないという、一般市場では入手困難である特殊な構成を有するので、偽造防止効果を向上させることが可能となる。また、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、貼り付け対象に貼り付けた後、剥離されると金属層が破壊されるので再利用不可能である。さらに、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記高屈折率ガラスピーズ等を含むので、印刷樹脂層に形成されたマークは、夜間でも鮮明に視認可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスピーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複しない。従って、前記セキュリティ用再帰性反射シートを前記表面層側から見ると、前記印刷樹脂層の部分は前記ガラスピーズに遮蔽されることなく、前記金属層まで透けて見える。その結果、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいては、前記印刷樹脂層が形成するマークが、金属調に視認できる。

【0015】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記バインダー層は、熱硬化型樹脂を含む組成物から形成されているのが好ましい。より好ましくは常温での硬化が抑制された熱硬化型樹脂、さらに好ましくは常温での効果が進行しない熱硬化型樹脂を含む組成物から形成される。この時に使用される硬化剤としてはアミノ樹脂やロックイソシアネート樹脂などが好適である。このような組成物から形成されると、前記印刷樹脂層を常温で硬化させる際、前記バインダー層が硬化するのを抑制し、後に前記バインダー層に熱粘着性能が充分保持されるからである。さらに、前記ガラスピーズを配置した後には、加熱することにより前記バインダー層を硬化させることができ、その結果、前記バインダー層中で前記ガラスピーズが充分固着でき、かつ前記焦点層と前記バインダー層との間に架橋が形成され、その結果、前記焦点層と前記バインダー層との層間密着性が向上できるからである。

【0016】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記焦点層と前記金属層の間に、更に自己破壊性層を含むのが好ましい。また、前記自己破壊性層は、前記金属層との密着力が低い樹脂組成物から形成されるのが好ましい。一旦貼り付け対象に貼り付けられたセキュリティ用再帰性反射シートを剥離すれば、前記セキュリティ用再帰性反射シートの金属層が破壊されて再使用ができなくなり好適であるからである。または、前記自己破壊性層は、ホログラムまたは回折格子を含むフィルムであるのが好ましい。一旦貼り付け対象に貼り付けられたセキュリティ用再帰性反射シートを剥離すれば、前記セキュリティ用再帰性反射シートの前記ホログラムまたは回折格子を含むフィルムが破壊されて、再使用できなくなるからである。

【0017】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートのうち、加熱により昇華性染色剤を画像形成樹脂層内部に浸透させて着色することが可能であるセキュリティ用再帰性反射シートであって、前記表面層は、表面から順に、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層を含むのが好ましい。前記表面樹脂層と、前記画像形成樹脂層と、前記染料移行防止樹脂層を含むと、前記表面樹脂層側から前記画像形成樹脂層へ前記染色剤を導入し、加熱により前記染色剤を前記画像形成樹脂層内部に浸透させて画像を形成することが可能だからである。また、このように画像を形成するため、前記画像形成樹脂層中に層の厚み方向に画像が形成される。従って、画像に立体感があり、印刷層を削り取って改竄するの不可能となり、偽造防止効果を飛躍的に向上させることが可能となる。

【0018】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記染料移行防止樹脂層は、ガラ

ス転移温度 (T_g) が70°C以上、かつSP値9.0以上のビニル系樹脂を主成分とする樹脂層であるのが好ましい。このような染料移行防止樹脂層を含むので、経時に該昇華性染色剤が粘着剤層に移行して、画像の輪郭のぼやけ等が発生して画像が不鮮明になるのを防止できる。従って、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層に形成された画像は、長期にわたって安定である。さらには、このように染料移行防止樹脂層を設けることにより、前記セキュリティ用再帰性反射シートのバインダー層に可塑剤等を添加して柔軟性を付与できるので、3次元曲面の貼り付け対象面に貼り付ける際に該曲面に追随させるのに必要なセキュリティ用再帰性反射シートの可撓性と伸びを得ることが可能となるからである。

【0019】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記染料移行防止樹脂層の膜厚は、1μm以上100μm以下であるのが好ましい。前記膜厚が1μm以上であれば十分に染料移行防止効果が發揮されるからである。前記膜厚が100μm以下であると剛直性を回避できるので基材への貼付が容易になるからである。前記膜厚は、好ましくは2μm以上80μm以下、さらに好ましくは3μm以上60μm以下である。

【0020】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記染料移行防止樹脂層は、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延伸された2軸延伸ポリエチレンテレフタートフィルムであるのが好ましい。このような2軸延伸フィルムであれば、経時に該昇華性染色剤が粘着剤層に移行して、画像の輪郭のぼやけ等が発生して画像が不鮮明になるのを防止できる。従って、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層に形成された画像は、長期にわたって安定である。

【0021】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記2軸延伸ポリエチレンテレフタートフィルムの150°Cで30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率は、1.0%以下であるのが好ましい。このような低収縮率の2軸延伸フィルムを使用することにより、加熱された時に発生するシワや筋を抑制できるからである。

【0022】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいて、前記画像形成樹脂層は、分子量1300以下の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含有する樹脂層であるのが好ましい。低分子量化合物の含有量を低減することにより、前記画像形成樹脂層から染料が移行されるのを防止することができるからである。

【0023】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シート原反は、表面層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層および金属層をこの順に備え、

前記印刷樹脂層がマークを形成し、前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。

【0024】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法は、

表面層上にバインダー層を積層し、前記バインダー層上に印刷して印刷樹脂層を形成し、前記印刷樹脂層を常温で硬化させ、前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層を加熱し、ガラスビーズを前記印刷樹脂層が形成されていない部分の前記バインダー層に埋め込み、前記バインダー層上に焦点層を積層し、前記焦点層上に金属層を形成し、前記金属層上に粘着剤層を形成することを含む。

【0025】

この製造方法によれば、前記バインダー層に粘着性が発現する温度まで加熱しても、前記印刷樹脂層は粘着性が発現しないので、高屈折率ガラスビーズを前記バインダー層に埋

め込んでも前記印刷樹脂層が形成されている部分には埋め込まれることがない。従って、前記セキュリティ用再帰性反射シートを前記表面層側から見ると、前記印刷樹脂層の部分は前記ガラスビーズに遮蔽されることなく、前記金属層まで透けて見える。その結果、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートにおいては、前記印刷樹脂層が形成するマークが、金属調に視認できる。

【0026】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法においては、前記表面層は、表面から順に、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性がある画像形成樹脂層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層を含むのが好ましい。前記表面樹脂層と、前記画像形成樹脂層と、前記染料移行防止樹脂層を含むと、前記表面樹脂層側から前記画像形成樹脂層へ前記染色剤を導入し、加熱により前記染色剤を前記画像形成樹脂層内部に浸透させて画像を形成することが可能だからである。また、このように画像を形成するため、前記画像形成樹脂層中に層の厚み方向に画像が形成される。従って、画像に立体感があり、印刷層を削り取って改竄するの不可能となり、偽造防止効果を飛躍的に向上させることが可能となる。

【0027】

本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートは、前記昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させる表面樹脂層と、前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層と、前記染色剤の移行を防止する染料移行防止樹脂層と、バインダー層と、高屈折率ガラスビーズと、印刷樹脂層と、焦点層と、金属層と、粘着剤層とをこの順に備え、

前記印刷樹脂層がマークを形成し、前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスビーズが配置され、前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスビーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。このようなセキュリティ用画像付再帰性反射シートは、透明性に優れた昇華性染色剤を昇華させて、層の厚み方向に画像を形成された印刷層を含むので、画像に立体感があり、印刷層を削り取って改竄するの不可能となり、偽造防止効果を飛躍的に向上させることが可能となる。

【0028】

表面樹脂層、前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層、染料移行防止樹脂層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備える本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法（以下、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第1の製造方法と称する）は、転写紙に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に、前記転写紙の画像形成面を接触させ、前記転写紙側から加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることを特徴とする。この製造方法により、前記前記表面樹脂層側から、昇華性染色剤を昇華させて染色することにより前記画像形成樹脂層内部に画像を形成しているので、文字情報のみならず車両の写真画像等を鮮明な画像として得ることができる。さらに、前記染料移行防止樹脂層により、経時的に該昇華性染色剤が粘着剤層に移行することにより画像の輪郭のはやけ等が発生して画像が不鮮明になるのを防止できる。

【0029】

表面樹脂層、前記染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された印刷層、染料移行防止樹脂層、バインダー層、高屈折率ガラスビーズ、印刷樹脂層、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備える、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの製造方法（以下、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第2の製造方法と称する）であって、

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層上に、印刷表示が可能で、

前記表面樹脂層と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることが可能であり、加熱処理後、前記表面樹脂層からフィルム状態で剥離することができる剥離性インク受容層を形成し、前記インク受容層に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることを特徴とする。この製造方法により、前記画像形成樹脂層に画像を形成する場合、前記インク受容層への画像の印刷工程、昇華染色工程が自動化されるため、簡便にセキュリティ用再帰性反射シートを製造することができるので好適である。

【0030】

本発明の別のセキュリティ用再帰性反射シートは、本発明の製造方法により得られたセキュリティ用画像付再帰性反射シートである。

【0031】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シート及びその製造方法を実施形態に基づいて以下に詳細に説明する。

(実施の形態1)

図1は本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート100は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、および粘着剤層7の順に、積層されて構成されている。

【0032】

前記表面層1及び前記バインダー層2の材質としては、具体的には、例えば反応性官能基を含有するフルオロオレフイン系共重合体、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、反応性官能基を有するアクリル系重合体をベース樹脂成分とし、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート、ロックポリイソシアネートの如き硬化剤及び／又は硬化触媒を配合したものは前記表面層に使用可能であり、前記バインダー層用の硬化剤としては、常温硬化型ではないアミノ樹脂、ロックポリイソシアネート等の常温で硬化しない硬化剤が使用可能である。前記バインダー層の材質として挙げた樹脂成分は、単独で使用しても良いし、2種以上の混合物として使用することもできる。前記バインダー層2に使用する樹脂の形態としては、溶液型、非分散型、水溶性タイプ、分散タイプのいずれもが使用可能であるが、溶液型が特に好ましい。なお、前記バインダー層2を形成する樹脂組成物の分子量が高ければ高いほど、常温でのタックを低減させられるので好ましい。また、前記バインダー層2の乾燥膜厚は、例えばガラスビーズの粒子径の10～90%、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～70%に設定されるのが好適である。

【0033】

さらに、前記バインダー層2の材質としては、熱硬化型樹脂を含む組成物がより好ましい。このような組成物から形成された前記バインダー層2は、熱粘着性を保持するために系としては熱硬化成分を含むが未だ熱可塑の状態であるように、常温での硬化が抑制された熱硬化型樹脂、さらに好ましくは常温での効果が進行しない熱硬化型樹脂を含む組成物から構成するのが好適である。これにより本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法の一例において、加熱により前記バインダー層2に粘着性を発現させることが可能となる。さらには、 172 g f/cm^2 (1.687 N/cm^2) の荷重で10日間プロッキングテストした時、前記バインダー層2と支持フィルム裏面がプロッキング現象を起こさない樹脂組成物がさらに好適である。

【0034】

前記高屈折率ガラスビーズ3は、例えば屈折率2.00～2.40、好ましくは2.10～2.30のものが挙げられる。屈折率が2.0以上であると、前記焦点層の必要とされる膜厚が厚くなりすぎないので、前記焦点層成形時の加熱温度で、ガラスビーズの球径と同心円に樹脂を成形するのが容易になるからである。また、屈折率が2.4以下である

と、そのような屈折率の前記ガラスピーブを、結晶化を防止して、透明なガラスピーブを精度よく工業的に生産することが容易であるからである。また、その粒子径は、例えば5～300μm、好ましくは20～100μmのものが挙げられる。前記ガラスピーブの粒子径が5μm以上であれば、前記焦点層の必要とされる膜厚が極度に薄すぎず、膜厚のコントロールが可能であるからである。前記ガラスピーブの粒子径が、300μm以下の場合、前記焦点層の必要とされる膜厚が厚くなりすぎないので、前記焦点層成形時の加熱温度で、ガラスピーブの球径と同心円に樹脂を成形するのが容易になるからである。

【0035】

前記印刷樹脂層4は、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成される。このような組成物から形成される前記印刷樹脂層4は、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法の一例において、前記印刷樹脂層4を形成した後、溶剤を揮発させてから、常温で硬化させるために一度巻き取る必要がある。この時の前記印刷樹脂層4は、タックフリーアリであるのが好ましい。前記印刷樹脂層4は、このように巻き取られて常温で硬化を進行させておけば、加熱により前記バインダー層に粘着性を発現させるときに、粘着性の発現を抑制できるからである。前記印刷樹脂層4の材料としては、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ユリア系樹脂、ケイ素系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂等の樹脂と前記樹脂に導入された反応性官能基と常温で反応する硬化剤及びまたは硬化触媒との反応により常温で3次元硬化できる組成物が挙げられる。

【0036】

前記焦点層5は、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、ポリエステル系樹脂等をベースポリマー成分とする組成物から形成される。これら組成物は非架橋タイプとして使用できるし、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネートの如き硬化剤を配合して熱硬化タイプとしても使用することができる。

【0037】

前記金属層6は、例えばアルミニウム、金、銀、銅、ニッケル、クロム、マグネシウム、亜鉛等の金属から形成することができ、なかでも、作業性、金属層の形成し易さ、光の反射効率耐久性等を考慮すると、アルミニウム、クロムまたはニッケルが好ましい。また、前記金属層6は、2種以上の金属から成る合金で形成してもよい。前記金属層6の厚さは、使用する金属によって異なるが、例えば5～200nm、好ましくは10～100nmである。上記金属層6の厚みが5nm以上の場合は、金属層の隠ぺい性が充分であるので、反射層としての目的を充分果せるからである。また、逆に上記金属層6の厚みが200nm以下の場合は、金属層にクラックが発生しづらく、コストも抑えられるので好ましい。

【0038】

前記粘着剤層7は、通常の粘着剤を用いて、製造することができる。厚みも特に限定されない。

【0039】

前記粘着剤としては、アクリル酸エステル共重合体からなるアクリル系、シリコーンゴムとシリコーンレジンからなるシリコーン系、天然ゴムや合成ゴムからなるゴム系粘着剤が適用できる。ゴム系粘着剤としては天然ゴム、合成ゴム、再生ゴムを主体としており、それに粘着付与剤、老化防止剤、の3成分からなり、必要に応じて軟化剤、架橋剤、充填剤など種々の材料が選択することができる。アクリル系粘着剤としては溶剤系とエマルジョン型、水溶性型の水性型およびホットメルト型、液状硬化型の無溶剤型が使用でき、とりわけ溶剤型は耐候性、耐熱老化性に優れ、長期信頼性の高い永久接着あるいは再剥離性能を維持できて好ましい。さらに耐熱性、耐溶剤性、耐可塑剤移行性を向上させるために官能基を有するモノマーをベースポリマー中に組み込んで該官能基と反応する架橋剤と使用すればさらに好適である。官能基を有するアクリルモノマーとしてはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-メチロールアクリルアマイド、N-メチロールメタクリルアマイド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート等が挙げられ、架橋剤としてはメラミン樹脂、尿素樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂、金属キレート、-COOH含有ポリマー、酸無水物、ポリアミン等が挙げられるが、加熱して昇華性の染色剤を画像形成樹脂層に浸透させる時に耐熱変色適性が要求される。また前記加熱時にホルムアルデヒド等の有害物質や刺激性成分の発生を抑制するには、エポキシ樹脂、金属キレート、脂肪族ポリイソシアネート等の硬化剤の適用がさらに好ましい。さらに低温での接着剤やポリオレフィンへの接着性を補う目的で粘着付与剤を必要に応じて使用すればよい。またシリコーン系粘着剤は耐熱性、耐寒性を特に要求される場合に適用するのが望ましい。

【0040】

前記セキュリティ用再帰性反射シートに含まれる前記マークとしては、ナンバープレート、発効日、国旗（県章、州章等の公章）、車両の写真画像、前記車両情報の一部または全部と対応付けられたバーコード等の車両情報、所有者名義等の個別情報、該セキュリティステッカー全面に薄く印刷したシンボルマーク等が挙げられる（図12参照）。これらの画像を組み合わせて印刷することにより、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの偽造防止性能を更に向上させることが可能である。

【0041】

また、より高いセキュリティ性能が要求される場合は、より大きな情報量を入力できるICユニットを使用することができる。この場合には、前記表面樹脂層11の表面にICユニットを粘着剤層または接着剤層を介して積層すればよい。また、前記表面樹脂層11上にICユニットを貼付するスペースを設けておき、該スペースの下に対応する部分の前記画像形成樹脂層12には画像を形成しないようにしておくのが好ましい。ICユニットを貼付したスペース下層の前記画像形成樹脂層12に画像が形成されていると、昇華性染色剤が経時的に前記表面樹脂層11を通過してICユニットの粘着剤層に移行することにより画像の輪郭のぼやけ等が発生して、画像が不鮮明になることがあるからである。

【0042】

ICユニットとしては、例えば非接触型で近接型のICユニットが挙げられ、CPU：中央演算子、RAM：一般データ用高速メモリ、ROM：プログラム格納のための呼び出し専門のメモリ、EEPROM：データ格納のために使用する読み出し専用のメモリ、インターフェイス：ICカードと外部との通信制御を実施、コプロ：RSAのデータを高速に実行するための専用プロセッサ、これらを接続するアンテナコイルを備えている。

【0043】

（実施の形態2）

図2は本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート200は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、自己破壊性層8、金属層6、および粘着剤層7の順に、積層されて構成されている。

【0044】

前記表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6および粘着剤層7については、実施の形態1で前述のとおりである。

【0045】

前記自己破壊性層8としては、前述のように、所定のパターンを有するホログラムまたは回折格子を含むフィルム、或いは脆弱なフィルムや担持フィルムに規則的或いは不規則的な剥離処理を施した自己破壊性フィルム等であるのが好ましい。

【0046】

前記ホログラムとしては、平面ホログラム、体積ホログラムのいずれでもよく、平面ホログラムの場合、レリーフホログラムが量産性、耐久性およびコストとの面から好ましく、体積ホログラムの場合、リップマンホログラムが画像再現性および量産性の面から好ま

しい。その他、フルネルホログラム、フラウンホーファホログラム、レンズレスフーリエ変換ホログラム、イメージホログラム等のレーザー再生ホログラム、およびレインボーホログラム等の白色光再生ホログラム、さらに、それらの原理を利用したカラー ホログラム、コンピュータホログラム、ホログラムディスプレイ、マルチプレックスホログラム、ホログラフィックステレオグラム等を用いることができる。

【0047】

また、前記回折格子としては、ホログラフィック回折格子、電子線描画装置等により機械的に形成した回折格子等を用いることができる。

【0048】

脆弱なフィルムや担持フィルムに規則的或いは不規則的な剥離処理を施した自己破壊性フィルムとしては、前記金属層6との密着力が低い樹脂組成物を用いて形成することができる。この樹脂組成物としては、例えば、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、アルキド系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂等をベースポリマー成分とする組成物が挙げられる。前記自己破壊性フィルム等は、規則的なあるいは不規則的なパターンを有していてもよい。

【0049】

また、脆弱なフィルムを形成する樹脂としては、例えば、比較的低重合度のポリビニルアルコール、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ニトロセルロース樹脂、アセチルセルロース樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体の熱可塑性樹脂、そして、これらの樹脂複合系の透明な紫外線硬化型ポリマー樹脂、またはこれらの樹脂複合系の透明な電子線硬化型ポリマー樹脂、さらに、低重合度の不飽和ポリエステル、ウレタン、エポキシ系の透明な熱硬化型ポリマー樹脂、そして、これらの樹脂複合系の紫外線硬化型モノマー樹脂、またはこれらの樹脂複合系の電子線硬化型モノマー樹脂、さらに、ポリエステル系もしくはウレタン系の熱硬化性モノマー樹脂、シリコーン樹脂、パラフィンワックス、アマニ油など乾性油系の透明ニスなどが挙げられる。

【0050】

剥離処理剤は、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、アルキド系樹脂、塩化ゴム系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、セルロース系樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂あるいはこれらにオイルシリコン、脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛を添加したもの等が挙げられる。また、無機物を使用してもよい。

【0051】

(実施の形態3)

図3は本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート300は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、および粘着剤層7の順に、積層されて構成されている。前記表面層1は、表面樹脂層11、画像形成樹脂層12および染料移行防止樹脂層13の順に積層されて構成されている。

【0052】

前記表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、および粘着剤層7については、実施の形態1で前述のとおりである。

【0053】

前記表面樹脂層11としては、昇華性染色剤と親和性が弱く、かつ前記染色剤を通過させるものである。このような表面樹脂層11の材質として、オレフィン系の樹脂すなわちポリエチレン、ポリプロピレンなど、ビニルアルコール系の樹脂すなわちポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂など、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、またはこれらの混合物等が挙げられる。中でも、表面樹脂層11の材質としては、フッ素系樹脂やシリコン変性アクリル樹脂を主成分とする合成樹脂が好ましい。これらは、耐紫外線適性が高く、また、染色剤との非親和性が高いからである。

【0054】

前記表面樹脂層11は、任意に添加剤等を含んでもよい。また、前記表面樹脂素ス1の乾燥膜厚は、例えば約1μm～約80μm、好ましくは約2μm～約60μm、さらに好ましくは約3μm～約40μmである。

【0055】

フッ素系樹脂を主成分とする合成樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルフルオライド等のフッ素系樹脂が挙げられる。

【0056】

フッ素系樹脂を主成分とする合成樹脂を用いて表面樹脂層を製造するには、例えばフルオロオレフィン系共重合体からなるフッ素系樹脂を、溶液流延法（キャスト法）等の加工方法にてフィルム状に形成する方法が好ましい。また、反応性官能基を有する溶剤に可溶なフルオロオレフィン系共重合体と、この反応性官能基と反応する硬化剤および／または硬化触媒との反応により、フィルム状に形成する方法がより好ましい。

【0057】

シリコン変性アクリル樹脂を主成分とする合成樹脂の具体的な代表例を示すと、下記のものを挙げることができる。

- (1) 加水分解性シリル基を持つビニル系单量体を共重合したビニル系共重合体に、加水分解触媒を加え、硬化フィルムとしたもの。
- (2) アミノ基および／またはカルボキシル基を持つビニル系单量体を共重合したビニル系共重合体に、一分子中にエポキシ基と加水分解性シリル基を併せ持った化合物を加え、硬化フィルムとしたもの。
- (3) シリコン樹脂をグラフト重合した、水酸基を有するビニル系共重合体に、ポリイソシアネート化合物を加え、硬化フィルムとしたもの。
- (4) シリコン樹脂をグラフト重合した、加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体に、加水分解触媒を加え、硬化フィルムとしたもの。

【0058】

前記表面樹脂層は、また、本発明のセキュリティステッカーの最外層に位置するため、印刷層より外側に位置し、前記印刷層中の画像を形成する染色剤を、紫外線、ガラスクリーナー、水等から保護でき、耐久性を向上させることも可能である。

【0059】

前記表面樹脂層、前記画像形成樹脂層および前記染料移行防止樹脂層に含まれる添加剤としては、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤等が挙げられる。これらは、単独または組み合わせて用いてもよい。これら添加剤を含有させることにより、前記表面樹脂層、前記画像形成樹脂層および前記染料移行防止樹脂層の耐久性を、よりいっそう向上させることができるものである。

【0060】

前記紫外線吸収剤としては公知のものを使用でき、例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、サリチレート系およびシュウ酸アニリド系等を用いることができる。前記光安定化剤としては、公知のものを使用でき、例えば、ヒンダードアミン系化合物等を用いることができる。前記酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等を用いることができる。

【0061】

なお、前記表面樹脂層、前記印刷層および前記染料移行防止樹脂層に含まれる前記添加剤は、分子量が大きいものを用いるのが好ましい。分子量が小さい紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤等の添加剤を使用すると、前記表面樹脂層からの相分離によるフェーズの

出現、プリードアウト、前記表面樹脂層側から行う加熱処理の際に前記添加剤が揮発する現象といった問題を抑制できるからである。

【0062】

前記画像形成樹脂層12の材質としては、前記染色剤と親和性のある合成樹脂を使用するのが好ましい。昇華拡散してきた染料を効率良く捕捉して、高濃度に発色させることができるからである。前記画像形成樹脂層12の材質としては、耐熱性のある樹脂がより好ましい。昇華染色時の加熱温度約150℃～約200℃で著しく軟化したり、タック（べた付きいわゆる粘着性のこと）が発現したりすることのないからである。前記画像形成樹脂層12の材質としては、放射線で硬化する樹脂を使用するのが更に好ましい。放射線の有用な形態は、電子線、紫外線、核放射線、極超短波放射線、および熱を包含し、前記放射線で硬化する物質は当業界では周知である。

【0063】

前記画像形成樹脂層12は、分子量1300以下、好ましくは分子量2000以下、より好ましくは3000以下の低分子化合物の低分子量化合物を0重量%以上20重量%以下含む層である。前記低分子量化合物は、一旦定着した染料を徐々に拡散させ、その結果、前記画像形成樹脂層12中の画像の輪郭が不鮮明になる等の問題を発生させるからである。なお、前記画像形成樹脂層12中の低分子量化合物の含有量は、0重量%以上20重量%以下、好ましくは0重量%以上15重量%以下、より好ましくは0重量%以上10重量%以下である。

【0064】

前記画像形成樹脂層12中、可塑剤等の添加物を含むことができるが、その含有量は低いほうが好ましい。前記添加物は、一旦定着した染料を徐々に拡散させ、その結果、前記画像形成樹脂層12中の画像の輪郭が不鮮明になる等の問題を発生させるからである。

【0065】

前記画像形成樹脂層12は、さらに、昇華性染色剤と親和性があり、前記染色剤により、層の厚み方向に画像を形成された層である。

【0066】

前記画像形成樹脂層12には、70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上の紫外線をカットできる程度の紫外線吸収剤を前記画像形成樹脂層12に均一に分散し含むさせるのが、染色剤を紫外線等から保護する上で好ましい。このような要求特性を満足する前記画像形成樹脂層12の材質としては、具体的にはアクリル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂等の合成樹脂が使用可能である。

【0067】

前記画像形成樹脂層12の乾燥膜厚は、例えば約3～約100μm、好ましくは約5～約80μm、さらに好ましくは約10μm～60μmである。

【0068】

前記染料移行防止樹脂層13としては、前述のように、ガラス転移温度(Tg)が70℃以上かつSP値(Solubility Parameter, 溶解性パラメーター)9.0以上のビニル系樹脂を含み、かつ前記染色剤の移行を防止する。前記染料移行防止樹脂層13としては、とりわけアクリル系樹脂を主成分とする樹脂で形成するのが好ましい。

【0069】

前記Tg値は、好ましくは80℃以上、さらに好ましくは90℃以上である。前記Tg値が70℃以上であれば、真夏の屋外のような高温時でも、前記染料移行防止樹脂層5の染色剤の移行を充分に防止できるからである。

【0070】

前記SP値は、好ましくは9.25以上で、さらに好ましくは9.50以上である。ここで言うSP値とは、樹脂の極性を表すパラメーターであり、SP値が高い程樹脂の極性が高いことを表わしている。

【0071】

S P 値は、以下に述べる方法で測定することができるが、アクリル系樹脂がアクリル系共重合体で或る場合、その S P 値は、用いるアクリル系単量体のホモポリマーの S P 値を予め測定することにより、予測することができる。即ち、共重合体を構成する個々のアクリル系単量体の重量分率とホモポリマーの S P 値を乗じたものの和で、アクリル系共重合体の S P 値を推定することができる。

【0072】

例えば、アクリル系単量体のホモポリマーの S P 値の実測例は、メチルメタクリレートのホモポリマー = 10.6、n-ブチルメタクリレートのホモポリマー = 8.4、エチルメタクリレートのホモポリマー = 9.5、β-ヒドロキシエチルメタクリレートのホモポリマー = 11.5、n-ブチルアクリレートのホモポリマー = 8.6 である。

【0073】

前記の測定値を用いて、アクリル系共重合体、例えば、メチルメタクリレート / n-ブチルアクリレート / β-ヒドロキシエチルメタクリレート = 50/40/10(重量比) からなる共重合体の S P 値は、 $(10.6 \times 0.5) + (8.6 \times 0.4) + (11.5 \times 0.1) = 9.89$ と推測される。この共重合体の S P 値の推測値 9.89 は、以下の方法で実測した 9.92 に近い数値である。

【0074】

アクリル系樹脂の S P 値の測定方法は次の通りである。
樹脂固形分の 0.5 g を 100 ml マイヤーフラスコに秤量し、テトラヒドロフラン (THF) 10 ml を加えて樹脂を溶解する。得られた溶液を液温 25℃ に保持し、マグネチックスターラーで攪拌しながら、50 ml ビュレットを用いてヘキサンを滴下していき、溶液に濁りが生じた点 (濁点) の滴下量 (V_h) を求める。

次に、ヘキサンの代わりに脱イオン水を使用したときの、濁点における滴下量 (V_d) を別途求める。

【0075】

得られた V_h および V_d から、UH, CLARKE [J. Polym. Sci. A-1, Vol. 5, 1671-1681 (1967)] により示された下記式を用いて、樹脂の S P 値 δ を求めることができる。

$$\delta = [(V_{mh})^{(1/2)} \delta_{mh} + (V_{md})^{(1/2)} \delta_{md}] / [(V_{mh})^{(1/2)} + (V_{md})^{(1/2)}]$$

ここで、

$$V_{mh} = (V_h \cdot V_t) / (\phi_h \cdot V_t + \phi_t \cdot V_h),$$

$$V_{md} = (V_d \cdot V_t) / (\phi_d \cdot V_t + \phi_t \cdot V_d)$$

$$\delta_{mh} = \phi_h \cdot \delta_h + \phi_t \cdot \delta_t,$$

$$\delta_{md} = \phi_d \cdot \delta_d + \phi_t \cdot \delta_t$$

ϕ_h , ϕ_d , ϕ_t ; 濁点における、ヘキサン、脱イオン水、THF の体積分率
($\phi_h = V_h / (V_h + 10)$, $\phi_d = V_d / (V_d + 10)$)

δ_h , δ_d , δ_t ; ヘキサン、脱イオン水、THF の S P 値

V_h , V_d , V_t ; ヘキサン、脱イオン水、THF の分子容 (ml/mol)

アクリル系樹脂を製造するときに使用するビニル系単量体としては、

スチレン、α-メチルスチレン、p-(t-ブチル)スチレンまたはビニルトルエンのようなビニル芳香族系単量体；

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロピル(メタ)アクリレート、i-ブロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジプロモブロピル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレートまたはアルゴキシアルキル(メタ)アクリレートのような、各種の(メタ)アクリレート類；

マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸のような不飽和ジカルボン酸と 1 個のアルコールとのジエステル類；

酢酸ビニル、安息香酸ビニル、“ベオバ”(ジャパン エポキシ レジン社製、ビニルエステルの商品名)のようなビニルエステル類；

“ビスコート 8F、8FM、17FM、3Fもしくは3FM”（大阪有機化学社製、含フッ素系アクリル単量体の商品名）、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジーパーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-i-ブロピルパーフルオロオクタンスルホニアミドエチル（メタ）アクリレートのような（パー）フルオロアルキル基含有のビニルエステル類、ビニルエーテル類、（メタ）アクリレート類または不飽和ポリカルボン酸エステル類のような、含フッ素重合性化合物；

（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-t-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドまたはアルコキシ化N-メチロール化（メタ）アクリルアミドのような、アミド結合含有ビニル系単量体類；

ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートまたはジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートのような、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類；

（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のような、カルボキシ基含有ビニル系単量体類；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートのような、水酸基含有（メタ）アクリレート類；

（メタ）アクリロニトリル、グリシジル（メタ）アクリレート、（ β -メチル）グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルエトキシシラン、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチル（メタ）アクリレートのような、その他の共重合性ビニル系単量体等が挙げられる。

【0076】

前記染料移行防止樹脂層13に使用するアクリル系樹脂は、前述のようなビニル系単量体類を用いて、常圧下または加圧下で、回分式、半回分式または連続式の溶液重合法などの公知の重合（反応）方法により、製造することができる。その際、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの公知のラジカル発生重合触媒を、重合条件に応じて単独または数種を混合して使用することができる。

【0077】

前記溶液重合方で用いる溶剤は、トルエン、キシレン等のような芳香族炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類等の溶剤から適宜選択して使用することができる。

【0078】

次にSP値9.0以上のアクリル系樹脂の製造例を説明する。

（参考例1）

攪拌装置、温度計、不活性ガス導入口およびコンデンサーを備えた四ツ口フラスコに、酢酸n-ブチルの1000部を仕込み、110℃に昇温する。つぎに、メチルメタクリレートの650部、n-ブチルメタクリレートの245部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートの100部、メタクリル酸の5部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートの15部からなる混合物を、110℃で4時間かけて滴下した。滴下終了後、温度を110℃に保ちながら6時間反応を続け、不揮発分約50%のアクリル系共重合体（a-1）を得た。乾燥後、得られたアクリル系共重合体（a-1）のSP値を測定したところ、10.16であった。

【0079】

（参考例2～6）

ビニル系単量体の比率を表1に示す比率のように変更した以外は参考例1と同様にして、アクリル系共重合体（a-2）～（a-6）を得た。乾燥後に測定した、これらのSP値も表1に示す。

【0080】

【表1】

ビニル系单量体(部)	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6
スチレン	100	200	-	200	-
メチルメタクリレート	200	500	800	-	400
エチルメタクリレート	200	-	-	450	-
エチルアクリレート	-	-	190	-	100
n-ブチルメタクリレート	100	200	-	-	300
t-ブチルメタクリレート	-	-	-	200	-
n-ブチルアクリレート	195	95	-	150	190
2-ヒドロキシエチル メタクリレート	200	-	-	-	-
メタクリル酸	5	5	10	-	10
S P 値	9.79	9.64	10.49	9.02	9.54

【0081】

前記染料移行防止樹脂層13は、このようなアクリル系樹脂を主成分とする樹脂を未硬化で使用するか、あるいは反応性官能基を有するアクリル系樹脂と、この反応性官能基と反応する硬化性物質と共に使用して、架橋された三次元構造のポリマーとして使用すれば、昇華性染色剤の移行を防止でき好適である。

【0082】

また、前記染料移行防止樹脂層13は、巻き取り方向および幅方向にそれぞれ10%以上延延伸された2軸延伸フィルムであり、かつ150℃で30分加熱したときのフィルムの巻き取り方向の収縮率が、1.0%以下である。前記2軸延伸フィルムの延伸率は、好みしくは50%以上、より好みしくは100%以上、さらに好みしくは200%以上である。前記延伸倍率は、10%以上であれば、昇華性染色剤の移行を充分防止できるからである。また、前記2軸延伸フィルムは、加熱により定長またはリラックスさせて、ガラス転移温度以上の温度でアニール加工を実施するのが好みしい。加熱により昇華性の染色剤を樹脂内部に浸透させて着色するときの熱によって2軸延伸フィルムが収縮することによるシワや筋の発生を抑制できるからである。前記収縮率は、好みしくは0.8%以下、より好みしくは0.6%以下である。収縮率が1.0%以下であれば、前記加熱時に2軸延伸フィルムが収縮することによるシワや筋の発生を抑制できるからである。

【0083】

前記染料移行防止樹脂層13は、任意に添加剤を含んでもよい。

【0084】

前記染料移行防止樹脂層13の乾燥膜厚は、例えば約1μm～約100μm、好みしくは約2μm～約80μm、さらに好みしくは約3μm～約60μmである。

【0085】

なお、本発明で使用される昇華性染色剤としては、大気圧下、70～260℃の温度で昇華または蒸発する染料が好みしい。そのような昇華性染色剤としては、例えば、アゾ化合物、アントラキノン類、キノフタロン類、スチリル類、ジフェニルメタン類、トリフェニルメタン類、オキサジン類、トリアジン類、キサンテン類、メチン化合物、アゾメチソウ化合物、アクリジン類、ジアジン類等の染料および塩基性染料が挙げられる。中でも、前

記染色剤としては、1, 4-ジメチルアミノアントラキノン、臭素化または塩素化1, 5-ジヒドロキシ-4, 8-ジアミノアントラキノン、1, 4-ジアミノ-2, 3-ジクロロアントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロキシアントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロキシ-2-(β -メトキシエトキシ)アントラキノン、1-アミノ-4-ヒドロキシ-2-フェノキシアントラキノン、1, 4-ジアミノアントラキノン-2カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルまたはブチルエステル、1, 4-ジアミノ-2-メトキシアントラキノン、1-アミノ-4-アニリノアントラキノン、1-アミノ-2-シアノ-4-アニリノ(またはシクロヘキシリアミノ)アントラキノン、1-ヒドロキシ-2-(*p*-アセトアミノフェニルアゾ)-4-メチルベンゼン、3-メチル-4-(ニトロフェニルアゾ)ピラゾロン、3-ヒドロキシキノフタロン等が好ましい。

【0086】

前記塩基性染料としては、例えば、マラカイトグリーン、メチルバイオレット等を用いることができる。中でも、前記塩基性染料としては、酢酸ナトリウム、ナトリウムエチラート、ナトリウムメチラート等で変性した染料等が好ましい。

【0087】

(実施の形態4)

図4は本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の一例を示す断面図である。セキュリティ用再帰性反射シート原反10は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5および金属層6の順に、積層されて構成されている。前記表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5および金属層6については、実施の形態1で前述のとおりである。

【0088】

(実施の形態5)

つぎに、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造方法の一例を説明する。図5～9中、1は表面層、2はバインダー層、3は高屈折率ガラスビーズ、4は印刷樹脂層、5は焦点層である。

【0089】

前記方法は、上述のように、表面層1上にバインダー層2を積層し(図5参照)、前記バインダー層2上に印刷して印刷樹脂層4を形成し(図6参照)、前記印刷樹脂層4を常温で硬化させ、前記バインダー層2に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層2を加熱し、高屈折率ガラスビーズ3を前記印刷樹脂層4が形成されていない部分の前記バインダー層2に埋め込み(図7および8参照)、前記バインダー層2上に焦点層5を積層し(図9参照)、前記焦点層5上に金属層を形成し、前記金属層上に粘着剤層を形成することを含む。

【0090】

表面層1上にバインダー層2を積層する工程は、前記バインダー層2の乾燥膜厚が、使用する高屈折率ガラスビーズ3の粒子径の10～90%、好ましくは20～80%、さらに好ましくは30～70%の厚さになるように、前記バインダー層形成用樹脂を含む溶液を塗布し、常温乾燥もしくは加熱乾燥により溶剤を揮散させることにより行うことができる。前記溶剤の揮散は、前記バインダー層形成用樹脂が加熱により硬化が進行する温度以下で加熱して行うのが好ましい。前記溶剤の揮散後、形成した前記バインダー樹脂層のプローブタックは、23±2℃の環境温度で例えば0～40gf(0～392mN)、好ましくは0～30gf(0～294mN)、さらに好ましくは0～20gf(0～196mN)になるのが好適である。

【0091】

一般的には前記バインダー層2を作製する速度よりも、前記バインダー層2上に印刷して印刷樹脂層4を形成する印刷工程の速度の方がはるかに速い為、次工程の印刷樹脂層4の印刷工程に移る場合にバインダー樹脂層2のシートを仕上がりの状態で一度巻き上げる必要がある。この時、前記バインダー樹脂層2のプローブタックが23±2℃の環境温度

で40gf(392mN)以下であれば、巻き上げ前記バインダー樹脂層2のシートにブロッキング現象が発生するのを抑制できて、好ましい。また、前記印刷樹脂層4の印刷時に、ガイドロールに前記バインダー層2が接着せずにスムーズに走行できるので好ましい。

【0092】

前記プローブタックとは、プローブタックテスター(ニチバン株式会社製、ASTM D-2979に準拠)で、5mmφのステンレススチール製表面仕上げAA#400研磨及び鏡面のプローブロッドを用いて、剥離速度1cm/秒、測定荷重9.8±0.1g(真鍮製)、接触時間1秒、測定環境23±2℃、相対湿度65±5%の試験条件で測定したタック強度を意味する。

【0093】

前記バインダー層2上に印刷して印刷樹脂層4を形成する工程は、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷、フレキソ印刷、凸版印刷等公知の方法で行うことができる。

【0094】

前記印刷樹脂層4を常温で硬化させる工程は、例えば、常温で7日間、好ましくは10日間、より好ましくは14日間行うことができる。

【0095】

前記バインダー層2に粘着性が発現する温度まで前記バインダー層2を加熱する工程は、前記バインダー層2を形成する樹脂の種類によって異なるが、例えば90~110℃、好ましくは100~120℃、より好ましくは110~130℃で行うことができる。また加熱時間は、例えば0.5~1分、好ましくは1~2分、より好ましくは1.5~3分である。

【0096】

高屈折率ガラスピース3を前記印刷樹脂層4が形成されていない部分の前記バインダー層2に埋め込む工程は、例えば、バインダー層2を加熱して粘着性を持たせ、ガラスピース槽を通過させたり、高屈折率ガラスピース3を表面に散布させたりする。そうすれば、前記ガラスピース3は粘着性のある領域にのみ付着し、タックのない領域には付着しない。その後さらに加熱を進行させれば前記ガラスピース3は前記バインダー層2に沈み込み固着される。その後、余剰の前記ガラスピース3は真空パキュームで吸引したり、水洗などにより除去すれば好適である。

【0097】

前記バインダー層2上に焦点層5を積層する工程は、前記焦点層用樹脂組成物の溶液を、焦点層5として最適な乾燥膜厚が得られる様に塗布した後、常乾もしくは加熱により乾燥することにより行うことができる。前記乾燥条件は、前記焦点層用樹脂の種類、焦点層用樹脂中の反応性官能基の種類、硬化剤の種類および溶剤の種類に応じて適宜決定することができる。前記塗布は、ナイフコーティング、コンマコーティング、ロールコーティング、リバースロールコーティング、フローコーティングの如き塗装装置を使用しても、スプレー塗装してもよい。

【0098】

前記焦点層5上に金属層を形成する工程は、通常の蒸着法、スパッタリング法、転写法、プラズマ法等を用いて行うことができる。特に作業性の面から、蒸着法、スパッタリング法が好ましく用いられる。

【0099】

前記金属層上に粘着剤層を形成する工程は、従来公知の通常の方法に従い、行うことができる。

【0100】

(実施の形態6)

つぎに、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの一例を説明する。図10は本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの一例を示す断面図である。セキュリティ用画像付再帰性反射シート400は、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスピ

ズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6および粘着剤層7の順に、積層されて構成されている。前記表面層1は、表面樹脂層11、印刷層22、染料50および染料移行防止樹脂層13の順に積層されて構成されている。

【0101】

前記バインダー層2、高屈折率ガラスビーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5、金属層6、粘着剤層7、表面樹脂層11および染料移行防止樹脂層13については、実施の形態3で前述のとおりである。

【0102】

前記印刷層22は、前記画像形成樹脂層12と同様の構成である。前記染料50は、層の厚み方向に、前記昇華性染色剤により画像が形成された層である。

【0103】

(実施の形態7)

つぎに、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第1の製造方法の一例を説明する。

【0104】

前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートの第1の製造方法は、前述のように、転写紙に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に、前記転写紙の画像形成面を接触させ、前記転写紙側から加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることを特徴とする。

【0105】

転写紙に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷する工程は、例えば、電子写真法、静電記録法、インクジェット法、感熱転写法等を用いて行うことができる。

【0106】

前記転写紙としては、一般に市販されているインクジェット用印刷用紙等を用いることができる。

【0107】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に、前記転写紙の画像形成面を接触させる工程は、例えば、転写紙の印刷面を該セキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層側に当て、前記転写紙と前記表面樹脂層との間の空気を排除して十分に密着させることが必要である。

【0108】

前記転写紙側から加熱する方法としては、例えば、真空加熱圧着機やオープン乾燥機、遠赤外線加熱装置等を用いて約100～約200℃、数10秒から数分間加熱する方法を用いることができる。前記加熱により、前記染色剤が転写紙上から昇華して前記表面樹脂層11を透過し、画像形成樹脂層12へ移行して、画像形成樹脂層12の内部に拡散染色され、画像を形成する。従って、前記画像形成樹脂層12の厚み方向に画像を形成することができる。

【0109】

(実施の形態7)

つぎに、本発明のセキュリティ用画像付再帰性反射シートの第2の製造方法の一例を説明する。図11中、9は剥離性インク受容層、11は表面樹脂層、12は画像形成樹脂層、13は染料移行防止樹脂層、2はバインダー層、3は高屈折率ガラスビーズ、4は印刷樹脂層、5は焦点層、6は金属層および7は粘着剤層である。

【0110】

前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートの第2の製造方法は、前述のように、本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの前記表面樹脂層上に、印刷表示が可能で、前記表面樹脂層と接していない面側は、前記染色剤を含有したインクの吸収性があり、かつ加熱処理により前記染色剤を昇華させて前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることができ、加熱処理後、前記表面樹脂層からフィルム状態

で剥離することが可能である剥離性インク受容層を形成し、

前記インク受容層に昇華性染色剤を含有したインクを使用して印刷し、

その後加熱処理を行って前記昇華性染色剤を昇華させて、前記表面樹脂層を透過させ、前記画像形成樹脂層に画像を形成させることを特徴とする。

【0111】

前記剥離性インク受容層としては、例えば、親水性樹脂から製造されてもよい。前記親水性樹脂としては、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、未変性および変性ポリビニルアルコール、ポリエステル、アクリルウレタン、酢ビ系、無水マレイン酸共重合体、アルキルエステルのNa塩、ゼラチン、アルブミン、カゼイン、デンプン、SBRラッテクス、NBRラテックス、セルロース系樹脂、アミド系樹脂、メラミン系樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、これらをカチオン変性したもの、また、親水基を付加したもの等を1種または2種以上使用することができる。

【0112】

前記剥離性インク受容層には、シリカ、クレー、タルク、珪藻土、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化亜鉛、チタン等のフィラーを添加してもよい。

【0113】

前記剥離性インク受容層は、前記樹脂材料の溶液を前記表面樹脂層上に塗布し、加熱乾燥して形成することができる。

【0114】

前記インク受容層に、前記染色剤を含有したインクを用いて印刷する方法としては、熱転写、静電印刷、グラビア印刷、インクジェット法等が挙げられる。中でも、前記印刷方法としては、インクジェット法が好ましい。簡便にフルカラー印刷が可能だからである。インクジェット法でも、特にオンデマンド型がインクの使用効率の点から経済的であり好ましい。

【0115】

前記加熱方法としては、例えば、真空加熱圧着機やオープン乾燥機、遠赤外線加熱装置等を用いて約100～約200℃、数10秒から数分間加熱する方法を用いることができる。加熱温度としては、150～200℃がより好ましい。昇華性染色剤の昇華をより短時間で効率よく行い作業性を良くするからである。また、加熱前に、印刷された前記インク受容層の表面は、指触乾燥レベルまで乾燥させておくのが好ましい。加熱処理した時に、昇華性染色剤が均一に拡散できるからである。

【0116】

本発明のセキュリティステッカーは、粘着剤層の上に、離型材、離型フィルム等と貼り合せてもよい。前記離型材、離型フィルムは、特に限定されず、公知ものを用いることができる。

【0117】

実施例

以下実施例を用いて更に具体的に説明する。以下の実施例において「部」は重量部を示す。また「%」は重量%を意味する。

【実施例1】

【0118】

まず、2軸延伸ポリエステルフィルム（表面層1）上に、バインダー層2を形成するための樹脂組成物を乾燥膜厚が約30μmになるように塗布し、70℃で5分間加熱乾燥して溶剤を揮発させ、バインダー層2を形成し、表面層1とバインダー層2の積層体を得た。この時のバインダー層2を形成する樹脂組成物の配合は、ペッコライトM-6401-50（大日本インキ化学工業株式会社製）の5部、スーパーべッカミンJ-820-60の1.5部（大日本インキ化学工業株式会社製、ブチル化メラミン樹脂、固形分60%）、ベッカミンP-198（大日本インキ化学工業株式会社製、硬化触媒）の0.5部、オレフィン系特殊共重合物 エルバロイ551（三井デュポンポリケミカル株式会社製、THF25%溶液）70部、アクリル系樹脂（スチレン/メチルメタクリレート/軟質モノ

マーからなり、 T_g が50℃、水酸基価が約14) 15部(固体分45%)、エポキシ系可塑剤 O-130P(旭電化工業株式会社製) 3部である。

【0119】

この時点の前記バインダー層2のプロープタック強度は3gf(29.4mN)であった。前記プロープタックは、プロープタックテスター(ニチバン株式会社製 ASTM D-2979に準拠)で、5mmφのステンレススチール製表面仕上げAA#400研磨及び鏡面のプロープロッドを用いて、剥離速度1cm/秒、測定荷重9.8±0.1g(真鍮製)、接触時間1秒、測定環境23±2℃、相対湿度65±5%の試験条件で測定したタック強度である。

【0120】

前記積層体のシートを巻き上げ、つぎに前記バインダー層2上にグラビア印刷機で印刷樹脂層4を形成する樹脂組成物を用いてマークを印刷して印刷樹脂層4を形成し、表面層1、バインダー層2および印刷樹脂層4の積層体を得た。印刷樹脂層4を形成する樹脂組成物の配合は、水酸基含有アクリル樹脂(大日本インキ化学工業株式会社製、固体分45%、溶剤はキシレン、酢酸ブチル、トルエン、水酸基価45)が100部、硬化剤としてイソシアネートプレポリマー(大日本インキ化学工業株式会社製、固体分75%、溶剤は酢酸エチル、NCO含有率15%)が23部、ブチルセロソルブアセテート10部である。

【0121】

つぎに、前記積層体に常温において約1週間のエージングを行い、前記印刷樹脂層4の硬化を進行させた。つぎに、前記積層体を120℃で1分加熱して前記バインダー層2に粘着性を発現させた。前記印刷樹脂層4から、高屈折率ガラスピーズ(酸化チタンを主成分とする屈折率2.23、粒子径67~73μmの高屈折率ガラスピーズ)7を前記バインダー層2に埋め込み、ついで140℃で5分間乾燥した。

【0122】

つぎに、前記積層体の前記印刷樹脂層4の上に、焦点層5を形成する樹脂組成物を乾燥膜厚が16μmになるように塗布し、100℃で10分間加熱乾燥し、さらに140℃で10分間乾燥して溶剤を揮発させ、焦点層5を形成し、表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスピーズ3、印刷樹脂層4および焦点層5の積層体を得た。この焦点層5を形成する樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂、バーノックL8-974(大日本インキ化学工業株式会社製)100部とスーパーベッカミンJ-820-60 10部である。

【0123】

つぎに、前記積層体の前記焦点層5の上に、アルミニウム(金属層6)を、500Åの膜厚となるように真空蒸着法により付着させ、前記表面層1、バインダー層2、高屈折率ガラスピーズ3、印刷樹脂層4、焦点層5および金属層6を含む積層物を得た。

【0124】

別途用意した2軸延伸ポリエステル離型フィルム(片面にシリコンコートし、別の片面に帯電防止加工をして、かつアニール加工を施した)(厚さ50μm)(帝人デュポンフィルム社製、商品名A-31、150℃で30分加熱した時のフィルムの巻き取り方向の収縮率が0.4%)剥離材上に、アクリル系粘着剤ファインタックSPS-1016(大日本インキ化学工業社製)約100部と架橋剤ファインタックTA-101-K(大日本インキ化学工業社製、粘着剤用硬化剤キレートタイプ)約2部、チヌビン900約2部、紫外線吸収剤チヌビン900を0.2部配合した混合溶液を、乾燥膜厚が40μmになるよう塗布し、約100℃で約5分間加熱乾燥を行って粘着剤層7を形成した。それを、前記粘着剤層7と前記積層体の金属層6とが向かい合うようにして貼り合わせて、剥離材付き本発明のセキュリティ用再帰性反射シートを得た。

【0125】

前記セキュリティ用再帰性反射シートを表面樹脂層1側から観認すれば、前記印刷樹脂層3が形成するマークは金属調に観認できる。また、前記セキュリティ用再帰性反射シートに夜間ライトを照射すれば、前記マーク部以外は再帰反射効果によって明るく輝き、前

記マーク部は暗く、該コントラストにより前記セキュリティ用再帰性反射シートのマークは鮮明に視認できた。

【実施例2】

【0126】

2軸延伸ポリエスチルフィルムの代わりに150℃で30分加熱した時のフィルムの巻き取り方向の収縮率が0.5%である2軸延伸ポリエスチルフィルム（帝人デュポンフィルム社製、商品名HSLF8W）を用いた以外は、実施例1と同様にしてバインダー層2および印刷樹脂層4を形成し、高屈折率ガラスピーブーズ3を埋め込み、焦点層5を形成した。なお、前記2軸延伸ポリエスチルフィルムは、表面層1としてではなく、染料移行防止樹脂層13として用いた。従って、得られた積層体は、染料移行防止樹脂層13、バインダー層2、印刷樹脂層4および焦点層5の積層体である。

【0127】

つぎに、前記積層体の前記焦点層5の上に、付加型剥離用シリコーンを用いてグラビアコーティングで、所定のパターンとして「OFFICIAL USE」の文字をシートの流れ方向と幅方向に当間隔で印刷した。前記付加型剥離用シリコーンは、配合液（GE東芝シリコーン社製、XSR7029A/XSR7029B/XSR7029C/n-ヘキサン=100/15/3/482）である。前記印刷後、140℃で60秒加熱乾燥して、自己破壊性層8を形成した。ついで、25℃で24時間養生後に、前記自己破壊性層8の上に、実施例1と同様にして金属層6を形成し、染料移行防止樹脂層13、バインダー層2、印刷樹脂層4、焦点層5、自己破壊性層8および金属層6の積層体を得た。つぎに、実施例1の場合と同様に金属層6上に粘着剤層7及び離型フィルムを積層した。

【0128】

つぎに、前記積層体の前記染料移行防止樹脂層13の上に、画像形成樹脂層12を形成する樹脂組成物の溶液を、乾燥膜厚が約30μmになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、画像形成樹脂層12を得た。得られた画像形成樹脂層12に含有される分子量約1300以下の低分子量化合物は5%未満であった。なお、前記画像形成樹脂層12を形成する樹脂組成物の配合は、バーノックD6-439（大日本インキ化学工業社製アルキッド樹脂、固体分水酸基価140、不揮発分80%）が約100部、硬化剤としてバーノックDN-980（大日本インキ化学工業社製ポリイソシアネートプレポリマー、不揮発分75%）を約82部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部である。

【0129】

つぎに、前記画像形成樹脂層12の上に、表面樹脂層11を形成する樹脂組成物の溶液を乾燥膜厚が約20μmになるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、表面樹脂層11を得た。このようにして、剥離材付きセキュリティ用再帰性反射シートを得た。

【0130】

前記表面樹脂層11を形成する樹脂組成物の配合は、フッ素系樹脂として重量平均分子量約45000なるヘキサフルオロプロピレン/エチルビニルエーテル/ペオバ9/アジピン酸モノビニル=50/15/20/15（重量比）共重合体の溶液（「ペオバ9」：ジャパンエポキシレジン社製商品名、分岐脂肪酸のビニルエステル、溶剤はトルエン/n-ブタノール=70/30重量比の混合溶剤、不揮発分約50%）が約100部、エポキシ当量170なるソルビトールポリグリシルエーテルが約7.4部、ジアザビシクロオクタンが約0.6部、DICTON WHITE A-5260（酸化チタン、固体分75%）12部、（チヌビン900（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤）が約1部、チヌビン292（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、ヒンダードアミン系光安定剤）が約1部である。

【実施例3】

【0131】

別途準備したインクジェット方式の一種であるピエゾ方式のプリンター（武藤工業社製

RJ-6000)により、転写紙(Gradess S-coat Paper)に画像を印刷した。この時使用した昇華型インクジェット用インクは、昇華性染料を含有する紀和化学工業社製インクジェット用インク(シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック、ライトシアン、ライトマゼンタの6色セット)であった。実施例2で得たセキュリティ用再帰性反射シートの表面樹脂層11と、前記転写紙の印刷面とが接するように、重ね合わせ、ヒートパキュームアプリケーター(HUNT EUROPE社製 VacuSeal 4468)で、真密度 $3.99 \times 10^3 \text{ Pa}$ (30mmHg)にて設定温度約170℃で約7分間加熱圧着処理をした。その結果、前記転写紙に印刷されたカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等の画像が、セキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層12に拡散染色されて画像が転写され、セキュリティ用画像付再帰性反射シートを得た。

【0132】

前記離型フィルムを剥がして、このセキュリティ用画像付再帰性反射シートを車両のリヤーウィンドウに車外から貼り付けたところ、昼夜(夜間はライトを照射)に関わらずカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等が鮮明に視認できた。さらにマークも昼夜に関わらず鮮明に視認できた。また個別情報を入力したバーコードはバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。その後前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートを剥がしたところ、リヤーウィンドウのガラス面には「OFFICIAL USE」の印刷部分と金属層との間で剥離が生じて、前記リヤーウィンドウのガラス面には「OFFICIAL USE」の文字が現れた。また剥ぎ取ったセキュリティ用画像付再帰性反射シートにも前記自己「OFFICIAL USE」が金属層の抜き文字で残り、セキュリティ用画像付再帰性反射シートを該リヤーウィンドウから剥ぎ取ったことが一目で確認できた。また剥ぎ取ったセキュリティ用画像付再帰性反射シートに関しては情報の書き換えもできず、再使用することも不可能であった。また前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートをガラス板に貼り付け65℃の環境に500時間放置したが、前記した画像のエッジには滲みが発生せず、画像の鮮明性も消失していなかった。

【実施例4】

【0133】

まず、表面樹脂層11を形成する。ポリエステルフィルム(支持フィルム)上に乾燥膜厚が約 $20 \mu\text{m}$ になる様に、表面樹脂層11を形成する樹脂組成物の溶液を塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、前記支持フィルム上に表面樹脂層11を形成した。前記表面樹脂層11を形成する樹脂組成物の配合は、フルオネートK-703(大日本インキ化学工業社製、重量平均分子量40000、固形分水酸基価72、不揮発分約60%) (フッ素系樹脂)が約100部、バーノックDN-950(硬化剤)が約25部、チヌビン900(紫外線吸収剤)が約1部、DICTON WHITE A-5260(酸化チタン、固形分75%)が15部、チヌビン292(酸化防止剤)が約1部を使用した。

【0134】

つぎに、前記表面樹脂層11上に、ポリカーボネート系無黄変型ウレタン樹脂NY-331(大日本インキ化学工業社製、不揮発分約25%、溶剤DMF、100%モジュラス約 55 kg/cm^2)を用い、乾燥膜厚が約 $20 \mu\text{m}$ になるように塗布し、約140℃で約10分間加熱乾燥を行い、画像形成樹脂層12を形成した。得られた画像形成樹脂層に含有される分子量約1300以下の低分子量化合物は3%未満であった。

【0135】

つぎに、前記画像形成樹脂層12の上に、前記参考例2で合成されたアクリル系共重合体(a-2)が約100部、硬化剤としてバーノックDN-950(大日本インキ化学工業社製、不揮発分75%)を約50部、配合した樹脂組成物を乾燥膜厚が約 $15 \mu\text{m}$ になるように塗布し、約140℃で約10分間乾燥を行い、染料移行防止樹脂層13を形成した。

【0136】

前記染料移行防止樹脂層13上に、実施例2と同様にしてバインダー層2を形成した。以下、実施例2の場合と同様にして印刷樹脂層4を形成し、高屈折率ガラスピーズ3を埋

め込み、焦点層5、自己破壊性層8、金属層6、粘着剤層7および離型フィルムを形成して、剥離材付きセキュリティ用再帰性反射シートを得た。

【実施例5】

【0137】

実施例4で得たセキュリティ用再帰性反射シートの表面樹脂層11上に、水性フッ素樹脂として大日本インキ化学工業社製フルオネートFEM-600（固体分45%）を使用して乾燥膜厚が約 $15\mu\text{m}$ になるように塗布し、約110℃で約5分間加熱乾燥した。続いて前記乾燥膜上に乾燥膜厚が約 $30\mu\text{m}$ になるようにインクジェット受理剤として高松油脂社製MZ-100（非晶質二酸化珪素、ポリウレタンおよびビニル系樹脂の混合物、固体分15%、固体分中の多孔質顔料含有率：約56%）を塗布し、約110℃で約5分の加熱乾燥し、剥離性インク受容層14を形成した。

【0138】

前記剥離性インク受容層14上に、実施例3と同様にして画像を印刷した。つぎに熱風乾燥機（ヤマト科学社製Fine Oven DF6L）を約170℃に設定し、約7分間加熱処理して、前記セキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層12にカラー車両、発行日、公章、所有者の郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等の画像を拡散浸透させて画像を転写させ、つぎに剥離性インク受容層14をフィルム状態で剥離して、セキュリティ用画像付再帰性反射シートを得た。

【0139】

前記離型フィルムを剥がして、得られたセキュリティ用画像付再帰性反射シートを車両のリヤウインドウに車外から貼り付けたところ、昼夜（夜間はライトを照射）に関わらずカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等が鮮明に視認できた。さらにセキュリティ用画像付再帰性反射シート中のマークも昼夜に関わらず鮮明に視認できた。また個別情報を入力したバーコードはバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。さらにマークも昼夜に関わらず鮮明に視認できた。また個別情報を入力したバーコードはバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。その後前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートを剥がしたところ、リヤウインドウのガラス面には「OFFICIAL USE」の印刷部分と金属層との間で剥離が生じて、前記リヤウインドウのガラス面には「OFFICIAL USE」の文字が現れた。また剥ぎ取ったセキュリティ用画像付再帰性反射シートにも前記自己「OFFICIAL USE」が金属層の抜き文字で残り、セキュリティ用画像付再帰性反射シートを該リヤウインドウから剥ぎ取ったことが一目で確認できた。また剥ぎ取ったセキュリティ用画像付再帰性反射シートに関しては情報の書き換えもできず、再使用することも不可能であった。また前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートをガラス板に貼り付け65℃の環境に500時間放置したが、前記した画像のエッジには滲みが発生せず、画像の鮮明性も消失していなかった。

【0140】

(比較例1)

実施例2の画像形成樹脂層12の樹脂組成物の配合を下記のように変更する以外は、実施例2と同様にして、セキュリティ用再帰性反射シートを得た。

【0141】

前記画像形成樹脂層12の樹脂組成物の配合は、バーノックD6-439（大日本インキ化学工業社製アルキッド樹脂、固体分水酸基価140、不揮発分80%）が約100部、硬化剤としてバーノックDN-980（大日本インキ化学工業社製ポリイソシアネートプレポリマー、不揮発分75%）を約82部、チヌビン900が約1部、チヌビン292が約1部、高分子可塑剤であるポリエステル系可塑剤D620（株式会社ジェイ・プラス製、分子量約800）40部であった。

【0142】

完成したセキュリティ用再帰性反射シートに実施例3と同様にしてカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等を前記セキュリティ用再帰性反射

シートの画像形成樹脂層12に拡散染色させて画像を転写させた。得られたセキュリティ用画像付再帰性反射シートの前記離型フィルムを剥がして、車両のリヤーウィンドウに車外から貼り付けたところ、バーコードリーダーで情報を読み取ることができなかった。この原因はバーコードのバーのエッジに昇華性染料が滲み、その結果、バーの鮮明性が損なわれて、バーコードリーダーでの読み取りが不可能になったと考えられる。また、当該セキュリティ用画像付再帰性反射シートをガラス板に貼り付けた後、65℃の環境に200時間放置したところ、前記画像のエッジが滲んで、画像の鮮明性が消失していた。

【0143】

(比較例2)

実施例4の染料移行防止樹脂層13を作成する工程を省略する以外は、実施例3と同様にして、セキュリティ用再帰性反射シートを得た。

【0144】

完成したセキュリティ用再帰性反射シートに実施例5と同様にしてカラー車両、発行日、公章、郵便番号等の個別情報を入力したバーコード等をセキュリティ用再帰性反射シートの画像形成樹脂層12に拡散染色させて画像を転写させた。得られたセキュリティ用画像付再帰性反射シートの前記離型フィルムを剥がして、車両のリヤーウィンドウに車外から貼り付けたところ、リヤーウィンドウのガラスを通してバーコードリーダーで情報を読み取ることができた。一方、前記セキュリティ用画像付再帰性反射シートをガラス板に貼り付けた後、65℃の環境に200時間放置したところ、前記画像のエッジが滲んで、画像の鮮明性が消失していた。またバーコードのバーのエッジに昇華性染料が滲み、その結果、バーの鮮明性が損なわれて、バーコードリーダーで情報を読み取ることができなかつた。

【産業上の利用可能性】

【0145】

本発明のセキュリティ用再帰性反射シートは、車両等の窓ガラス内側に貼付されて、車両等の情報を表示する機能を有し、車両のナンバープレートの偽造を防止する用途にも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0146】

【図1】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの一例を示した断面図である。

【図2】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の例を示した断面図である。

◦

【図3】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の例を示した断面図である

◦

【図4】本発明のセキュリティ用再帰性反射シート原反の一例を示した断面図である

◦

【図5】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。

【図6】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。

【図7】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。

【図8】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。

【図9】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの製造工程の一例を示した断面図である。

【図10】本発明のセキュリティ用再帰性反射シートの別の例を示した断面図である。

【図11】本発明のセキュリティステッカー原反の別の例を示した断面図である。

【図12】画像が形成された、本発明のセキュリティステッカーの別の例を示した

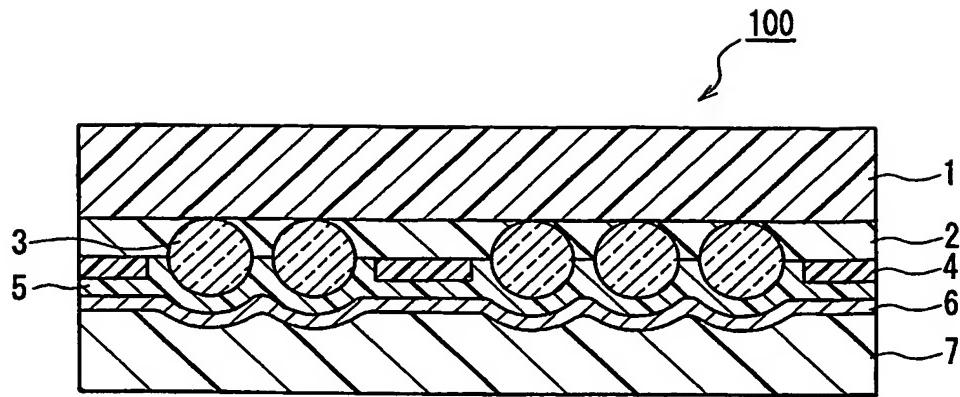
図である。

【符号の説明】

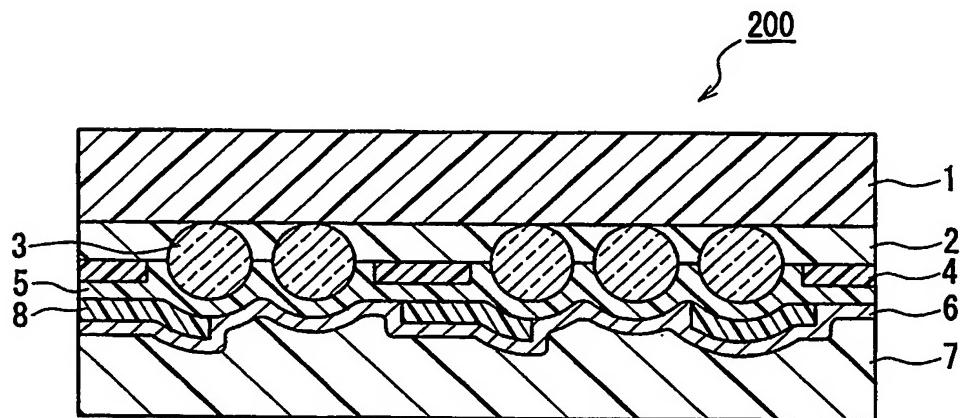
【0147】

- 1 表面層
- 2 バインダー層
- 3 高屈折率ガラスビーズ
- 4 印刷樹脂層
- 5 焦点層
- 6 金属層
- 7 粘着剤層
- 8 自己破壊性層
- 9 剥離性インク受容層
- 10 セキュリティ用再帰性反射シート原反
- 11 表面樹脂層
- 12 画像形成樹脂層
- 13 染料移行防止樹脂層
- 50 染料
- 100 セキュリティ用再帰性反射シート
- 200 セキュリティ用再帰性反射シート
- 300 セキュリティ用再帰性反射シート
- 400 セキュリティ用再帰性反射シート

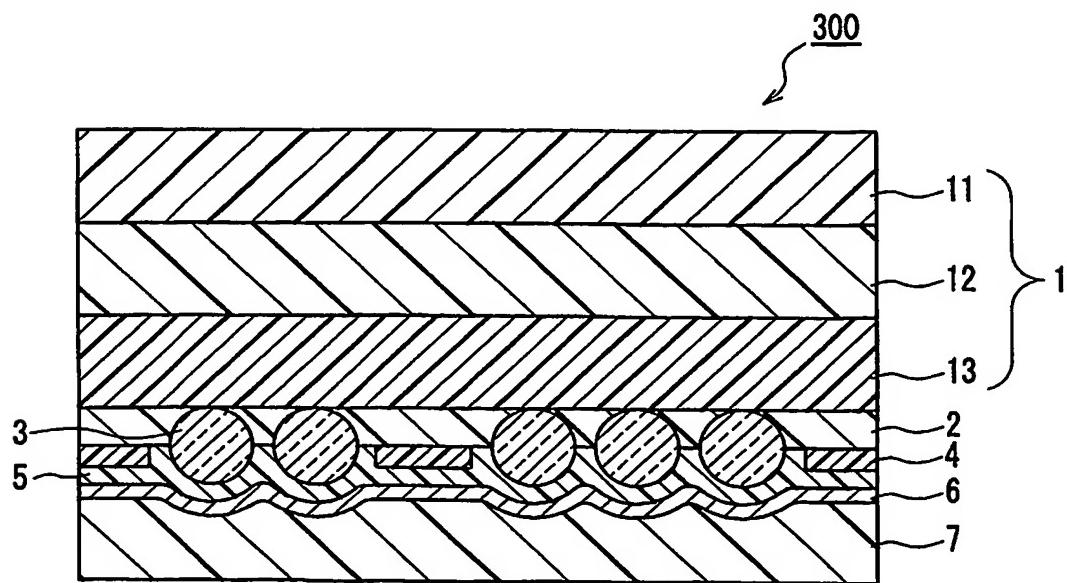
【書類名】 図面
【図1】



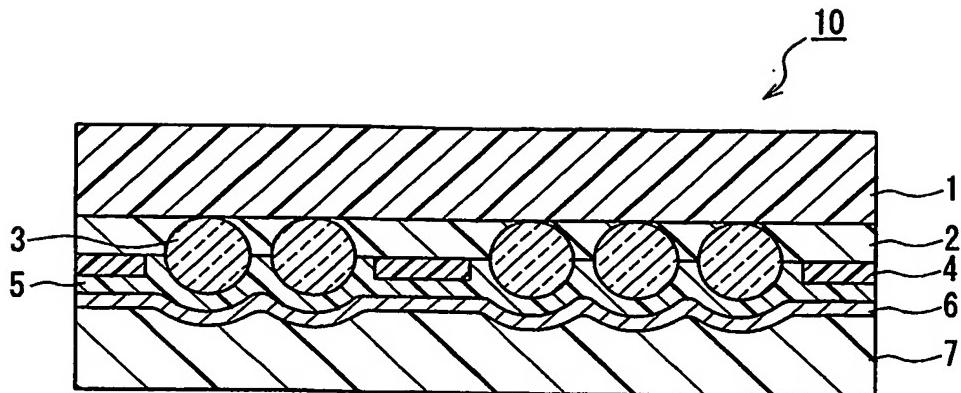
【図2】



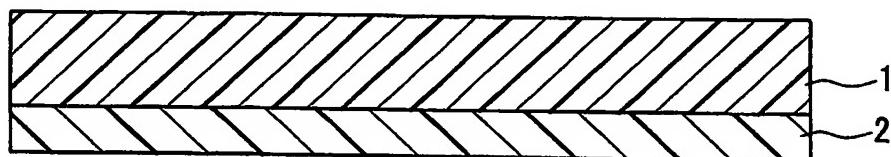
【図3】



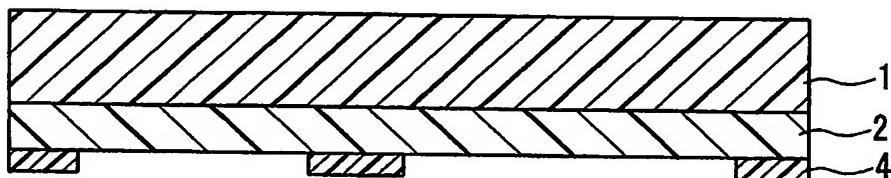
【図 4】



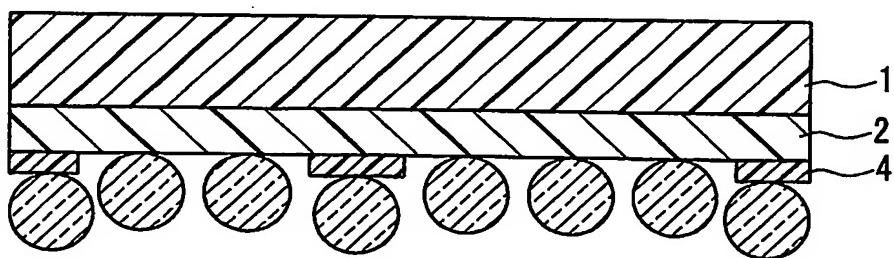
【図 5】



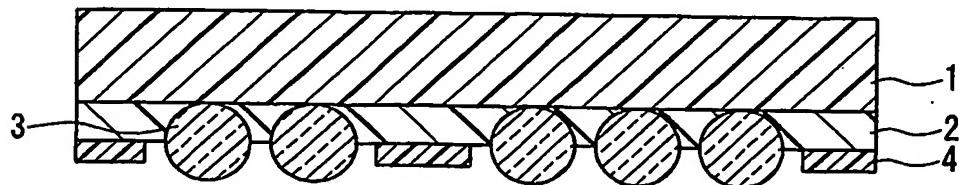
【図 6】



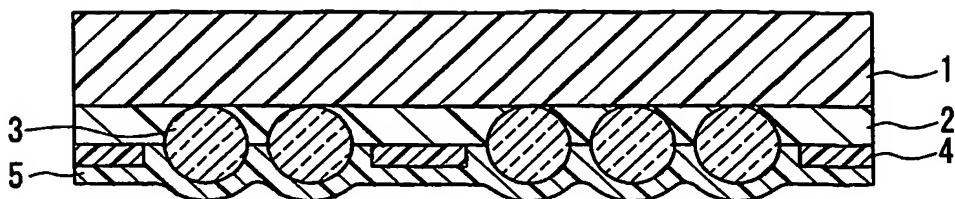
【図 7】



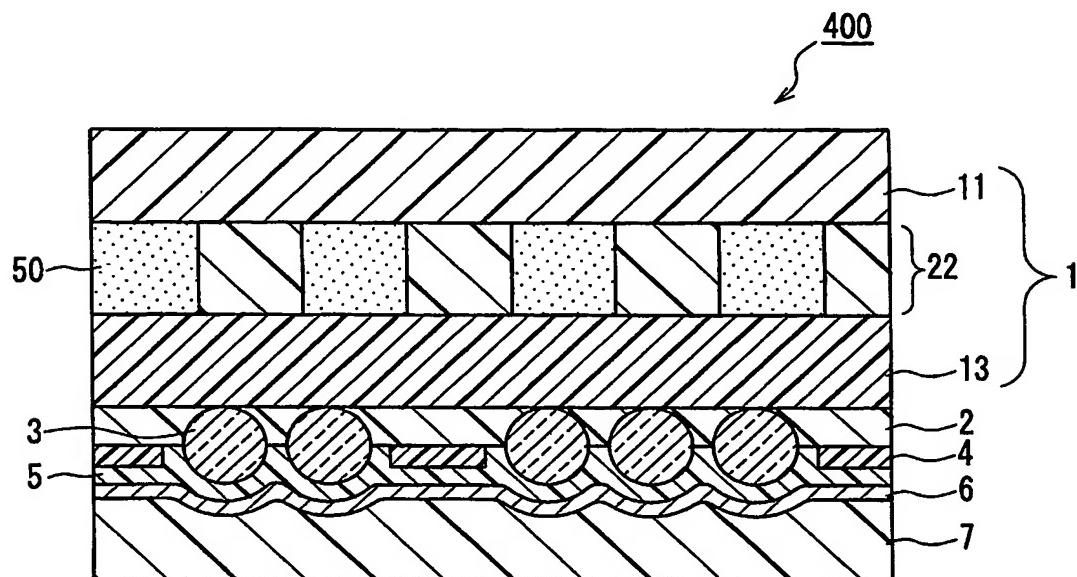
【図 8】



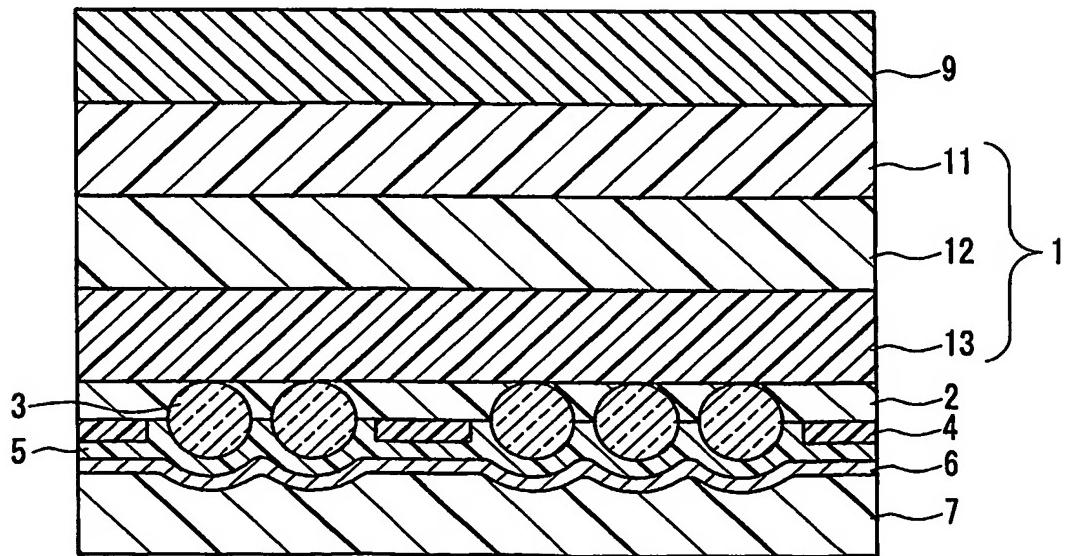
【図9】



【図10】



【図11】



【図12】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】要約書

【要約】

【目的】 偽造が困難であり、剥離すると再利用不可能であり、印刷された画像が、着色ガラス等の貼り付け対象の裏側から見たときにも視認可能であり、かつ夜間でも鮮明に視認可能であるセキュリティ用再帰性反射シートおよびその製造方法を提供すること。

【構成】 表面層、バインダー層、高屈折率ガラスピーズ、印刷樹脂層、焦点層、金属層および粘着剤層をこの順に備えるセキュリティ用再帰性反射シートであって、前記印刷樹脂層がマークを形成し、前記バインダー層中に前記高屈折率ガラスピーズが配置され、前記表面層方向から前記セキュリティ用再帰性反射シートの厚み方向に観察したときに、前記高屈折率ガラスピーズの配置位置と前記印刷樹脂層の位置が重複せず、前記印刷樹脂層が、常温硬化型樹脂を主成分とする組成物から形成されていることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2003-386016

出願人履歴情報

識別番号 [000158817]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 和歌山県和歌山市南田辺丁33番地
氏名 紀和化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016854

International filing date: 12 November 2004 (12.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-386016
Filing date: 14 November 2003 (14.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse